

POLYMERIZED TONER AND ITS MANUFACTURE**Publication number:** JP10177278**Publication date:** 1998-06-30**Inventor:** HASEGAWA JUN; OGAWA NORIHIRO; SAKAI JUN;
TAKASAKI TAKAHIRO; YANAGIDA NOBORU**Applicant:** NIPPON ZEON CO**Classification:****- International:** G03G9/08; C08F2/44; G03G9/087; G03G9/08;
C08F2/44; G03G9/087; (IPC1-7): C08F2/44;
G03G9/087; G03G9/08**- European:****Application number:** JP19970294857 19971013**Priority number(s):** JP19970294857 19971013; JP19960291146 19961014[Report a data error here](#)**Abstract of JP10177278**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerized toner having a low fixable temperature and uniform meltability and superior in storage stability and OHP transmittance and the like and its manufacturing method. **SOLUTION:** The toner particles are manufactured by forming colored polymerized core particles each having a volume average particle diameter (dv) of 0.5-20 μ m, and a volume average particle diameter (dv) to number average particle diameter (dp) ratio (dv/dp) of ≤ 1.7 and coating them with shells composed of polymer layers each having an average film thickness of 0.001-0.1 μ m to form a core-shell type structure. The core particles made of colored polymer particles are prepared by suspension polymerization in the presence of a macromonomer, and a polymerizable monomer for the shell is suspension polymerized to form the shells of the polymer layers for coating the core particles.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Family list9 family members for: **JP10177278**

Derived from 7 applications

[Back to JP10177278](#)

- 1 Polimerized toner and production process thereof**
Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI **Applicant:** NIPPON ZEON CO (JP)
(JP); (+3)
EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2) **IPC:** G03G9/093; G03G9/093
Publication info: **DE69737009D** D1 - 2007-01-11
- 2 Polimerized toner and production process thereof**
Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI **Applicant:** NIPPON ZEON CO (JP)
(JP); (+3)
EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2) **IPC:** G03G9/093; G03G9/093
Publication info: **DE69737009T** T2 - 2007-06-28
- 3 Polimerized toner and production process thereof**
Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI **Applicant:** NIPPON ZEON CO (JP)
(JP); (+3)
EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2) **IPC:** G03G9/093; G03G9/093; (IPC1-7):
G03G9/093
Publication info: **EP0836122 A1** - 1998-04-15
EP0836122 B1 - 2006-11-29
- 4 POLYMERIZED TONER AND ITS MANUFACTURE**
Inventor: HASEGAWA JUN; OGAWA NORIHIRO; **Applicant:** NIPPON ZEON CO
(+3)
EC: **IPC:** G03G9/08; C08F2/44; G03G9/087 (+6)
Publication info: **JP3429986B2** B2 - 2003-07-28
JP10177278 A - 1998-06-30
- 5 POLYMERIZATION TONER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**
Inventor: HASEGAWA JUN; OGAWA NORIHIRO; **Applicant:** NIPPON ZEON CO
(+3)
EC: **IPC:** G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08 (+3)
Publication info: **JP2003098723 A** - 2003-04-04
- 6 Polymerized toner and production process thereof**
Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI **Applicant:** NIPPON ZEON CO (JP)
(JP); (+3)
EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2) **IPC:** G03G9/093; G03G9/093; (IPC1-7):
G03G9/093
Publication info: **US5958640 A** - 1999-09-28
- 7 Process for producing polymerized toner**
Inventor: HASEGAWA JUN (JP); OGAWA TOKUDAI **Applicant:** NIPPON ZEON CO (JP)
(JP); (+3)
EC: G03G9/093; G03G9/093B2B; (+2) **IPC:** G03G9/093; G03G9/093; (IPC1-7):
G03G9/087
Publication info: **US6033822 A** - 2000-03-07

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

引用文献: 5

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-177278

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 03 G	9/087	G 03 G	9/08
	9/08		3 8 4
	3 1 1	C 08 F	2/44
// C 08 F	2/44	G 03 G	9/08
			Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 FD (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平9-294857	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月13日	(72) 発明者	長谷川 純 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-291146	(72) 発明者	小川 徳大 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32) 優先日	平8(1996)10月14日	(72) 発明者	坂井 純 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	弁理士 西川 駿明
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合トナー及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低い定着温度と均一融通性を有し、保存性、OHP透過性などに優れた重合トナー、その製造方法、該重合トナーを用いた画像形成方法、及び該トナーを収容した画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 体積平均粒径 (d_v) が 0.5 ~ 2.0 μm で、体積平均粒径 (d_v) と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v / d_p) が 1.7 以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚 0.001 ~ 0.1 μm の重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナー。マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重合体粒子からなるコア粒子を調製し、次いでシェル用重合性单量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成するコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。前記重合トナーを使用する画像形成方法。前記重合トナーを収容している画像形成装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 体積平均粒径 (d_v) が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、体積平均粒径 (d_v) と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v/d_p) が 1.7 以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナー。

【請求項2】 (1) 分散剤を含有する水系分散媒体中に、少なくとも着色剤とガラス転移温度が 70°C 以下の重合体を形成し得るコア用重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重合体粒子からなるコア粒子を調製し、次いで、(2) 該コア粒子の存在下に、該コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成するコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。

【請求項3】 静電潜像が形成された感光体表面にトナーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写材に転写する工程を含む画像形成方法において、トナーとして、体積平均粒径 (d_v) が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、体積平均粒径 (d_v) と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v/d_p) が 1.7 以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項4】 感光体、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナーを収容する手段、該トナーを供給し感光体表面の静電潜像を現像してトナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段を含む画像形成装置において、トナーを収容する手段が、体積平均粒径 (d_v) が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、体積平均粒径 (d_v) と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v/d_p) が 1.7 以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナーを収容することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、重合トナーとその製造方法に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するための重合トナー及びその製造方法に関する。また、本発明は、該重合トナーを用いた画像形成方法、及び該重合トナーを備えた画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法や静電記録法において、静電潜像を可視化する現像剤としては、トナーとキャリア粒

子とからなる二成分現像剤と、実質的にトナーのみからなり、キャリア粒子を使用しない一成分現像剤がある。一成分現像剤には、磁性粉を含有する磁性一成分現像剤と、磁性粉を含有しない非磁性一成分現像剤がある。非磁性一成分現像剤では、トナーの流動性を高めるために、コロイダルシリカなどの流動化剤を独立して添加することが多い。トナーとしては、一般に、結着樹脂中にカーボンブラック等の着色剤やその他の添加剤を分散させ、粒状化した着色粒子が使用されている。

【0003】 トナーの製造方法には、大別すると、粉碎法と重合法がある。粉碎法では、合成樹脂と着色剤と必要に応じてその他の添加剤とを溶融混合した後、粉碎し、次いで、所望の粒径の粒子が得られるよう分级してトナーを得ている。重合法では、重合性単量体に、着色剤、重合開始剤、必要に応じて架橋剤、帯電制御剤などの各種添加剤を均一に溶解ないしは分散せしめた重合性単量体組成物を調製し、次いで、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に攪拌機を用いて分散して、重合性単量体組成物の微細な液滴粒子を形成させ、かかる後、昇温して懸濁重合することにより、所望の粒径を有するトナー(重合トナー)を得ている。

【0004】 いずれの現像剤においても、実質上、トナーにより静電潜像を現像している。一般に、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置においては、均一に帯電させた感光体上に像露光を行って静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーを付着させてトナー像(可視像)とし、このトナー像を転写紙などの転写材上に転写し、次いで、未定着のトナー像を加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により、転写材上に定着させている。定着工程では、多くの場合、加熱ロール(定着ロール)と加圧ロールとの間に、トナー像を転写した転写材を通し、トナーを加熱圧着して、転写材上に融着させていく。

【0005】 電子写真複写機などの画像形成装置によって形成される画像には、年々、精細さの向上が求められている。従来、画像形成装置に用いられるトナーとしては、粉碎法によって得られたトナーが主流であった。粉碎法によると、粒径分布の広い着色粒子が形成されやすいので、満足できる現像特性を得るには、粉碎品を分级してある程度狭い粒径分布に調整する必要がある。しかし、分级は、それ自体が煩雑で、しかも歩留が悪く、トナーの収率が大幅に低下する。そこで、近年、粒径制御が容易で、分级などの煩雑な製造工程を経る必要のない重合トナーが注目されるようになってきている。懸濁重合法によれば、粉碎や分级を行うことなく、所望の粒径と粒径分布を有する重合トナーを得ることができる。しかしながら、従来の重合トナーは、近年の複写の高速化やフルカラー化、さらには省エネルギー化などの要求に充分に対応できないという問題があった。

【0006】 近年、電子写真方式の複写機、プリンター

等においては、消費電力の低減化とともに高速複写や高速印刷が要求されている。電子写真方式の中で、特にエネルギーを消費する工程は、感光体から転写紙などの転写材上にトナーを転写した後の定着工程である。定着工程では、トナーを加熱溶融して転写材上に定着させるために、通常、150°C以上の温度に加熱した加熱ロールが使用されており、そのエネルギー源として電力が使用されている。この加熱ロール温度を下げる事が、省エネルギーの観点より求められている。加熱ロール温度を下げるには、トナーを従来よりも低温で定着可能な物とする必要がある。即ち、トナー自体の定着温度を下げる事が必要である。従来よりも低温での定着が可能なトナーを使用すると、加熱ロール温度を下げる事ができる一方、加熱ロール温度をそれほど下げなければ、定着時間の短縮が可能なため、高速複写や高速印刷にも対応することができる。

【0007】トナーの設計において、省エネルギーと複写の高速化などの画像形成装置からの要求に応えるには、トナーを構成する接着樹脂のガラス転移温度を低下させねばよい。しかしながら、ガラス転移温度が低い接着樹脂によりトナーを構成すると、保存中や輸送中、あるいは画像形成装置のトナーボックス中などで、トナー同士がブロッキングを起こして、凝集体となりやすく、いわゆる保存性の悪いトナーとなってしまう。

【0008】近年、電子写真方式により、カラー複写やカラー印刷が鮮明にできる事が要求されている。例えば、複写のフルカラー化では、定着工程において、トナーを単に溶融軟化させて転写材上に融着させるだけでは不充分であり、各色のトナーを均一に溶融混合して混色することが必要である。特に、各種会議でのプレゼンテーション用OHP（オーバーヘッドプロジェクター）シートにカラー画像を使用する場合が多くなっているので、該シート上に定着したトナー像がOHP透過性に優れていることが要求されるようになっている。OHP透過性を満足するには、透明な合成樹脂製のOHPシート上で、トナーが均一に溶融していることが求められる。そのためには、トナーの定着温度付近での溶融粘度を従来のものに比べて低く設計することが必要である。トナーの溶融粘度を低くする手法としては、従来のトナー用接着樹脂に比べて、接着樹脂の分子量を低くしたり、ガラス転移温度を下げるなどの手法がある。しかしながら、いずれの手法を探った場合でも、トナーがブロッキングを起こしやすく、保存性の悪いトナーとなってしまう。

【0009】従来、定着性に優れた重合トナーを得る方法として、例えば、特開平3-136065号公報には、着色剤及び帶電制御剤を含む重合性単量体を、マクロモノマーの存在下に懸濁重合する方法が提案されている。マクロモノマーは、分子鎖末端に重合可能な官能基、例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基を有

する比較的長い線状分子である。この方法によれば、マクロモノマーが生成重合体の分子鎖中に単量体単位として組み込まれるので、該分子鎖中にマクロモノマーの長い線状分子に起因する多数の分枝が生じる。生成重合体は、その分枝の絡み合い、いわゆる物理的架橋により、見かけ上、高分子量の重合体になるので、重合トナーの耐オフセット性が改善がされる。一方、マクロモノマー成分による物理的架橋は、ジビニルベンゼンなどの架橋性モノマーを用いた化学的架橋とは異なり、緩い架橋構造であるから、加熱によって架橋構造が崩れやすい。したがって、この重合トナーは、加熱ロールを用いた定着時には容易に溶融するため、定着性に優れている。しかし、この重合トナーは、保存中にトナー同士の凝集が生じやすく、保存性については満足できるものではなかった。

【0010】このように、トナーの定着温度の低下や均一溶融性を向上させるための従来の手法では、得られるトナーの定着性は改善されるものの、保存性が低下するという、逆相関関係が生じてしまう。この逆相関関係を解決する手法として、ガラス転移温度の低い接着樹脂で構成したトナーを、ガラス転移温度の高いポリマーで被覆して、耐ブロッキング性を向上させることにより保存性の問題を解決する、いわゆるカプセル型トナーが提案されている。

【0011】カプセル型トナーの製造方法として、例えば、特開昭60-173552号公報には、ジェットミル装置を用いて、微小粒径を有する球状の核体粒子表面に、着色剤または磁性粒子または導電剤と接着樹脂とからなる被覆層を形成する方法が提案されている。核体粒子としては、アクリル酸エステル樹脂やスチレン系樹脂などの熱可塑性プラスチック透明樹脂が用いられている。該公報には、この方法によれば、流動性に優れ、機能性が向上した多層構成のトナーが得られると報告されている。しかし、この方法では、ガラス転移温度が低い核体粒子を使用すると、核体粒子自体が凝集を起こしやすい。また、この方法では、核体粒子に付着させる接着樹脂の膜厚が大きくなりやすい。したがって、この方法では、保存性を保持しつつ、定着性と均一溶融性を向上させたトナーを得ることが困難である。

【0012】特開平2-259657号公報には、有機溶媒中にカプセル化用重合体、帶電制御剤及び離型剤を溶解させた溶液中に、懸濁重合により調製した架橋トナー粒子を添加した後、貧溶媒を添加して、架橋トナー粒子の表面に、帶電制御剤と離型剤を含むカプセル化用重合体の被覆を形成する電子写真用トナーの製造方法が提案されている。しかし、この方法では、貧溶媒の滴下によりカプセル化用重合体の溶解度を減少させて、架橋トナー粒子の表面に析出させているため、真球粒子を得ることが困難である。この方法では、架橋トナー粒子の表面に形成されるカプセル壁は、厚さが一様でなく、しか

も比較的厚いものとなる。その結果、現像性及び定着性の改善効果が充分ではない。

【0013】特開昭57-45558号公報には、重合によって形成された核体粒子を1~40重量%のラテックス水溶液中に混合分散し、次いで、水溶性無機塩を加え、核体粒子表面に、乳化重合により得られた微小粒子による被覆層を形成する静電荷像現像用トナーの製造方法が提案されている。しかし、この方法では、微小粒子上に残存する界面活性剤や無機塩の影響により、トナーの帶電特性の環境依存性が大きく、特に高温高湿の条件下で帶電が低下するという欠点があった。

【0014】特開昭61-118758号公報には、ビニル系単量体と重合開始剤と着色剤とを含有する組成物を懸濁重合して芯粒子を得、この芯粒子の存在下に、芯粒子に含まれる樹脂と同等以上の親水性を有し、かつ、該樹脂のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるビニル系単量体を重合して、殻を形成させるトナーの製造方法が開示されている。この方法では、芯粒子に殻を形成するためのビニル系単量体を吸着させて成長させて、芯粒子の内部にまで吸収され、たがって、該ビニル系単量体が重合して、明確なコア・シェル構造を生じ難い場合が多い。したがって、この方法では、保存性が充分に改善されたトナーを得ることが難しい。また、この方法では、コア・シェル構造を明確にして保存性を改善するためには、殻の厚みを大きくしなければならなかった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低い定着温度と均一溶融性を有し、しかも保存性（耐ブロッキング性）に優れた重合トナーとその製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、複写や印刷の高速化、フルカラー化、省エネルギー化に対応することができる重合トナーとその製造方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、OHPシート上に印字し、定着した場合に、優れた透過性（OHP透過性）を示すトナー像を形成することができる重合トナーとその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、そのような優れた諸特性を有する重合トナーを用いた画像形成方法、及び該トナーを収容した画像形成装置を提供することにある。

【0016】本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、着色剤とガラス転移温度が70°C以下の重合体を形成し得る重合性単量体とを含有する組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重合体粒子を調製し、次いで、該着色重合体粒子をコア粒子として、このコア粒子の存在下に、コア粒子を構成する重合体成分よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得る重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成することにより、前記諸特性に優れたコア・シェル型構

造の重合トナーが得られることを見いだした。

【0017】本発明の重合トナーは、ガラス転移温度が低い重合体成分を含有するコア粒子により、定着温度を低くすることができ、均一溶融性も改善され、さらには、複写や印刷の高速化、フルカラー化、OHP透過性などの要求に応えることができる。また、本発明の重合トナーは、コア粒子を極めて薄いシェルで被覆することができるため、良好な保存性（耐ブロッキング性）を發揮し、しかも定着性や均一溶融性などの諸要求に充分に応えることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、以下の各発明が提供される。

1. 体積平均粒径（d_v）が0.5~20μmで、体積平均粒径（d_v）と個数平均粒径（d_p）との比（d_v/d_p）が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚0.001~0.1μmの重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナー。

2. (1) 分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤とガラス転移温度が70°C以下の重合体を形成し得るコア用重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重合体粒子からなるコア粒子を調製し、次いで、(2) 該コア粒子の存在下に、該コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成するコア・シェル型構造の重合トナーの製造方法。

3. 静電潜像が形成された感光体表面にトナーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写材に転写する工程を含む画像形成方法において、トナーとして、体積平均粒径（d_v）が0.5~20μmで、体積平均粒径（d_v）と個数平均粒径（d_p）との比（d_v/d_p）が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚0.001~0.1μmの重合体層からなるシェルで被覆されているコア・シェル型構造の重合トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

4. 感光体、感光体の表面を帶電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナーを収容する手段、該トナーを供給し感光体表面の静電潜像を現像してトナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段を含む画像形成装置において、トナーを収容する手段が、体積平均粒径（d_v）が0.5~20μmで、体積平均粒径（d_v）と個数平均粒径（d_p）との比（d_v/d_p）が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒子が、平均膜厚0.001~0.1μmの重合体層からなるシェルで被覆されているコア

・シェル型構造の重合トナーを収容していることを特徴とする画像形成装置。

【0020】また、本発明によれば、下記の好ましい態様が提供される。

5. コア粒子が、少なくとも着色剤とコア用重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して得られた着色重合体粒子である第1項に記載の重合トナー。

6. 重合性単量体組成物が、架橋性モノマーをさらに含有する第5項に記載の重合トナー。

7. シェルが、コア粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を懸濁重合して形成された重合体層である第1項に記載の重合トナー。

8. シェルが、コア粒子の存在下に、シェル用重合性単量体を帶電制御剤と共に懸濁重合して形成された重合体層である第7項に記載の重合トナー。

【0021】9. コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも、シェルを構成する重合体成分のガラス転移温度の方が高い第1項に記載の重合トナー。

10. 重合トナーの長径(r_1)と短径(r_s)との比(r_1/r_s)が、1~1.2である第1項に記載の重合トナー。

11. 重合トナーのトルエン不溶分が、5.0重量%以下である第1項に記載の重合トナー。

12. 重合性単量体組成物が、架橋性モノマーをも含むものである第2項に記載の製造方法。

13. コア用重合性単量体が、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体とを含有するものである第2項に記載の製造方法。

【0022】14. コア用重合性単量体が、スチレンとn-ブチルアクリレートとを含有するものである第13項に記載の製造方法。

15. コア用重合性単量体が、スチレンと2-エチルヘキシリルアクリレートとを含有するものである第13項に記載の製造方法。

16. マクロモノマーが、(メタ)アクリロイル基を分子鎖末端に有するものである第2項に記載の製造方法。

17. マクロモノマーが、(メタ)アクリル酸エステルの重合体である第16項に記載の製造方法。

18. マクロモノマーが、数平均分子量1,000~30,000を有するものである第2項に記載の製造方法。

【0023】19. マクロモノマーが、コア用重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものである第2項に記載の製造方法。

20. 前記工程(1)において、コア用重合性単量体100重量部に対して、マクロモノマーを0.01~1.0重量部の割合で存在させる第2項に記載の製造方法。

21. 前記工程(1)において、重合性単量体組成物

を、マクロモノマーの存在下に、水系分散媒体中で油溶性ラジカル開始剤により懸濁重合する第2項に記載の製造方法。

22. 油溶性ラジカル開始剤が、10時間半減期の温度が60~80°Cで、かつ、分子量が250以下の有機過酸化物である第21項に記載の製造方法。

【0024】23. 前記工程(1)において、分散剤として難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する水系分散媒体中で懸濁重合を行う第2項に記載の製造方法。

24. 難水溶性金属水酸化物のコロイドが、その個数粒径分布の50%累積値(D_{50})が0.5 μm以下で、かつ、その個数粒径分布の90%累積値(D_{90})が1 μm以下のものである第23項に記載の製造方法。

25. 難水溶性金属水酸化物のコロイドが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上にして得られる難水溶性金属水酸化物のコロイドである第23項に記載の製造方法。

26. 難水溶性金属水酸化物のコロイドが、水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属とを水相中で反応して得られる難水溶性金属水酸化物のコロイドである第23項に記載の製造方法。

【0025】27. 前記工程(1)において、少なくとも着色剤、コア用重合性単量体、マクロモノマー、及びラジカル開始剤を含有する混合液を調製し、次いで、この混合液を分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、攪拌して微小な液滴に造粒した後、30~200°Cの温度で懸濁重合する第2項に記載の製造方法。

28. 前記工程(1)において、体積平均粒径(d_v)が0.5~20 μmで、体積平均粒径(d_v)と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)が1.7以下の着色重合体粒子からなるコア粒子を調製する第2項に記載の製造方法。

29. 前記工程(2)において、シェル用重合性単量体をコア粒子よりも小さい数平均粒子径を有する液滴にして、懸濁重合する第2項に記載の製造方法。

30. シェル用重合性単量体が、20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%以上の単量体である第2項に記載の製造方法。

【0026】31. シェル用重合性単量体が、20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満の単量体であり、かつ、前記工程(2)において、該シェル用重合性単量体と20°Cの水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒とを添加して懸濁重合する第2項に記載の製造方法。

32. 前記工程(2)において、シェル用重合性単量体と帶電制御剤とを添加して懸濁重合する第2項に記載の製造方法。

33. 前記工程(2)において、シェル用重合性単量体を水溶性ラジカル開始剤により懸濁重合する第2項に記載の製造方法。

34. 前記工程(2)において、平均膜厚0.001~

0. 1 μm の重合体層からなるシェルを形成する第2項に記載の製造方法。

【0027】

【発明の実施の形態】本発明の重合トナーは、コア粒子、及び該コア粒子を被覆するシェルとからなるコア・シェル型構造を有するものである。本発明の重合トナーにおいて、コア粒子の体積平均粒径 (d_v) は、0. 5 ~ 20 μm 、好ましくは1 ~ 10 μm の範囲である。コア粒子が大きすぎると、画像の解像度が低下する傾向を示す。コア粒子の体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) は、1. 7 以下、好ましくは1. 5 以下である。この比が1. 7 を超えると、画像解像度が低下する傾向を示す。本発明の重合トナーにおいて、シェルの平均膜厚は、0. 001 ~ 0. 1 μm 、好ましくは0. 05 ~ 0. 07、より好ましくは0. 005 ~ 0. 05 μm の範囲である。シェルの厚みが大きくなり過ぎると定着性が低下し、小さくなり過ぎると保存性が低下する。

【0028】コア・シェル型構造の重合トナーのコア粒子の粒径、及びシェルの厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、電子顕微鏡写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得ることができる。電子顕微鏡によりコア粒子の粒径とシェルの厚みを観察することが困難な場合は、コア粒子を形成した段階で、コア粒子の粒径を電子顕微鏡を用いて前記と同様にして測定するか、あるいはコールターカウンターを用いて測定し、次に、シェルをコア粒子に被覆した後、得られた重合トナーの粒径を電子顕微鏡またはコールターカウンターを用いて測定し、シェルを被覆する前後の粒径変化からシェルの平均厚みを求めることができる。これらの方法が困難である場合は、コア粒子を形成するための重合性単量体の使用量、及びシェルを形成する重合性単量体の使用量から、コア粒子の粒径やシェルの平均膜厚を算出することができる。

【0029】本発明の重合トナーは、トルエン不溶解分が、通常、50重量%以下、好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。トルエン不溶解分が多くなると、定着性が低下する傾向を示す。トルエン不溶解分とは、重合トナーを形成する重合体成分を80メッシュの金網籠に入れ、24時間室温下でトルエンに浸漬した後、籠に残存する固体物の重量を測定し、重合体成分に対する重量%で表したものである。

【0030】本発明の重合トナーは、その長径 (r_1) と短径 (r_s) の比 (r_1/r_s) が、通常、1 ~ 1. 2、好ましくは1 ~ 1. 15の範囲である。この比が大きくなると、画像の解像度が低下し、また、画像形成装置のトナー収納部に該重合トナーを収容したときに、トナー同士の摩擦が大きくなるので、流動化剤などの添剤が剥離したりして、耐久性が低下する傾向を示す。

【0031】本発明の重合トナーは、示差走査熱量計

(DSC) を用いた分析において、通常、第一回目の走査では、0 ~ 80 °Cの間にピークIが現れ、かつ、該ピークIよりも高い温度範囲にピークIIが現れる。第二回目の走査では、0 ~ 90 °Cにピークが一つ現れ、それより高い温度範囲にはピークが現れなくなる。ピークIとピークIIとの温度差は、通常20 °C以上である。このように二つのピークが現れる重合トナーは、保存性と定着性とのバランスが良好である。

【0032】本発明の重合トナーは、分散剤を含有する水系分散媒体中で、少なくとも着色剤とガラス転移温度が70 °C以下の重合体を形成し得るコア用重合性単量体とを含む重合性単量体組成物を、マクロモノマーの存在下に、懸濁重合して着色重合体粒子からなるコア粒子を調製し【工程(1)】、次いで、該コア粒子の存在下に、該コア粒子を構成する重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るシェル用重合性単量体を懸濁重合して、コア粒子を被覆する重合体層からなるシェルを形成する【工程(2)】方法により製造することができる。

【0033】本発明に用いるコア用重合性単量体は、ガラス転移温度が70 °C以下、好ましくは10 ~ 60 °C、より好ましくは15 ~ 50 °Cの重合体を形成し得るものである。コア用重合性単量体は、1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。コア用重合性単量体が70 °Cを越えるガラス転移温度を形成し得るものであると、重合トナーの定着温度が高くなり、OHP透過性が低下し、複写や印刷の高速化に適しなくなる。

【0034】重合体のガラス転移温度 (T_g) は、使用する単量体の種類と使用割合に応じて算出される計算値(計算 T_g という)である。使用する単量体が1種類の場合には、該単量体から形成されるホモポリマーの T_g を、本発明における重合体の T_g と定義する。例えば、ポリスチレンの T_g は100 °Cであるから、単量体としてスチレンを単独で使用する場合には、該単量体は、 T_g が100 °Cの重合体を形成するという。使用する単量体が2種類以上であって、生成する重合体がコポリマーの場合には、使用する単量体の種類と使用割合に応じて、コポリマーの T_g を算出する。例えば、単量体として、スチレン70重量%とn-ブチルアクリレート30重量%を用いる場合には、この単量体比で生成するスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体の T_g は35 °Cであるから、この単量体は、 T_g が35 °Cの重合体を形成するという。

【0035】また、「ガラス転移温度が70 °C以下の重合体を形成し得るコア用重合性単量体」との規定は、複数の単量体を使用する場合、各単量体のそれぞれが T_g 70 °C以下の重合体を形成するものでなければならないことを意味するものではない。1種類の単量体を使用する場合には、該単量体から形成されるホモポリマーの T_g は70 °C以下でなければならない。しかし、2種類以

上の単量体を用いる場合には、単量体混合物から形成されるコポリマーの T_g が 70°C 以下であればよく、単量体の中に、それ単独の重合体の T_g が 70°C を越えるものが含まれていてもよい。例えば、スチレンのホモポリマーの T_g は 100°C であるが、スチレンを低 T_g の重合体を形成する単量体（例えば、 n -ブチルアクリレート）と混合して用いることにより、 T_g が 70°C 以下のコポリマーを形成することができる場合には、スチレンをコア用重合性単量体の一種として使用することができる。

【0036】本発明では、コア用重合性単量体として、通常、ビニル系単量体を使用する。各種ビニル系単量体を、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することにより、重合体の T_g を所望の範囲に調整する。本発明で用いられるビニル系単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの（メタ）アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレンなどのエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン；2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、N-ビニルビロリドンなどの含窒素ビニル化合物；等が挙げられる。これらのビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。

【0037】これらの中でも、コア用重合性単量体としては、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体との組み合わせが好適に用いられる。好ましい具体例としては、スチレンとアクリル酸ブチル（即ち、 n -ブチルアクリレート）、スチレンとアクリル酸2-エチルヘキシル（即ち、2-エチルヘキシルアクリレート）との組み合わせを挙げることができる。

【0038】コア用重合性単量体としては、これらのビニル系単量体とともに、架橋性モノマーを用いることが、重合トナーの保存性の改善の観点から好ましい。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体などの芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニ

リン、ジビニルエーテルなどのジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができ。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～5重量部、好ましくは0.05～2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0039】本発明に用いるマクロモノマー（マクロマーともいう）は、分子鎖の末端に重合可能な官能基（例えば、炭素-炭素二重結合のような不飽和基）を有する比較的長い線状分子である。マクロモノマーとしては、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。数平均分子量が小さいマクロモノマーを用いると、重合トナーの表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する傾向を示す。逆に、数平均分子量が大きいマクロモノマーを用いると、マクロモノマーの流動性が悪くなり、定着性及び保存性が低下するようになる。マクロモノマーの分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。

【0040】本発明に用いるマクロモノマーは、コア用重合性単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好適である。コア用重合性単量体を重合して得られる重合体とマクロモノマーとの間での T_g の高低は、相対的なものである。例えば、コア用重合性単量体が $T_g = 70^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、 T_g が 70°C を越えるものであればよい。コア用重合性単量体が $T_g = 20^{\circ}\text{C}$ の重合体を形成するものである場合には、マクロモノマーは、例えば、 $T_g = 60^{\circ}\text{C}$ のものであってもよい。マクロモノマーの T_g は、通常のDSCなどの測定機器で測定される値である。

【0041】本発明に用いるマクロモノマーとしては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独で、あるいは2種以上を重合して得られる重合体；ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー；特開平3-203746号公報の第4頁～第7頁に開示されているものなどを挙げることができる。これらマクロモノマーのうち、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が、本発明に好適である。

【0042】マクロモノマーの使用量は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部、より好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用量が少ないと、保存性と定着性とをバランス良く向上させる

ことが難しい。マクロモノマーの使用量が多くなると、定着性が低下する傾向を示す。

【0043】本発明において、コア粒子は、前記コア用重合性単量体、マクロモノマー、及び必要に応じて架橋性モノマーを懸濁重合して調製する。懸濁重合は、分散剤を含有する水系分散媒体中にて行う。より具体的に、懸濁重合は、通常、着色剤、コア用重合性単量体、マクロモノマー、ラジカル重合開始剤、及び必要に応じて架橋性モノマー、その他の添加剤を混合し、ポールミル等により均一に分散させて混合液を調製し、次いで、この混合液を、分散剤を含有する水系分散媒体中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散して微小な液滴に造粒した後、通常、30～200°Cの温度で懸濁重合する。

【0044】本発明で好適に用いられる分散剤は、難水溶性金属化合物のコロイドである。難水溶性金属化合物としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；等を挙げることができる。これらのうち、難水溶性金属水酸化物のコロイドは、生成する重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させなかった場合には、分散剤として難水溶性金属水酸化物のコロイドを用いると、重合トナーの定着性と保存性とを改善することができる。

【0045】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性金属水酸化物のコロイドが好ましい。本発明に用いる難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D₅₀（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D₉₀（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。このコロイドの粒径が大きくなると、懸濁重合の安定性が崩れる。

【0046】分散剤は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用する。分散剤の使用量が少な過ぎると、充分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、分散剤の使用量が多過ぎると、水系分散媒体の粘度が上がり過ぎ、小さな液滴ができず、好ましくない。本発明においては、分散剤として、必要に応じて、水溶性高分子を用いることができる。水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチンなどを例示することができる。本発明においては、界面活性剤を使用する必要はないが、帶電特性の環境依

存性が大きくならない範囲で、懸濁重合を安定的に行うために少量の界面活性剤を使用することができる。

【0047】ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；4,4-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロネート)、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物；メチルエチルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルペルオキシソフタレートなどの過酸化物類；などを例示することができる。

【0048】これらのラジカル重合開始剤の中でも、油溶性ラジカル開始剤が好ましく、特に、10時間半減期の温度が60～80°C、好ましくは65～80°Cで、かつ、分子量が250以下の有機過酸化物から選択される油溶性ラジカル開始剤が好ましい。油溶性ラジカル開始剤の中でも、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートは、重合トナーの印字時の臭気が少ないと、臭気などの揮発成分による環境破壊が少ないとから特に好適である。重合開始剤の使用量は、水系媒体基準で、通常0.001～3重量%である。重合開始剤の使用量が0.001重量%未満では、重合速度が遅く、3重量%超過では、経済的でない。

【0049】本発明の重合トナーにおいては、着色剤が含有される。着色剤は、コア粒子に添加される。必要に応じて、シェルにも着色剤を含有させてもよい。着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシンペース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオクサレートなどの染料及び顔料；コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガン、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。染料または顔料は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で用いられる。磁性粒子は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、1～100重量部、好ましくは5～50重量部の割合で用いられる。

【0050】本発明においては、必要に応じて、分子量調整剤、離型剤などの各種添加剤をコア用重合性単量体と混合して用いることができる。分子量調整剤として

は、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、コア用重合性单量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0051】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィン類；パラフィンワックス類；高級脂肪酸、及びそのエステルまたは金属塩などの高級脂肪酸化合物類；等を挙げることができる。離型剤は、コア用重合性单量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部の割合で使用される。着色剤のコア粒子中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸などの滑剤；シラン系またはチタン系カップリング剤などの分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000～1/1程度の割合で使用される。

【0052】コア粒子を得るための懸濁重合は、单量体の重合転化率が、通常80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上となるまで行う。重合転化率が80%未満の場合には、コア用重合性单量体が多量に残存しているので、シェル用重合性单量体を添加して重合しても、シェル用重合性单量体とコア用重合性单量体との共重合体がコア粒子の表面を被覆することになるので、コア粒子とシェルとのTg差が小さくなり、重合トナーの保存性が低下しやすくなる。本発明の重合トナーは、前記コア粒子の存在下にシェル用重合性单量体を懸濁重合することにより得ることができる。

【0053】本発明においては、シェル用重合性单量体として、コア粒子の重合体成分のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を形成し得るものを使用する。ここで、各Tgの高低は、相対的なものである。シェル用重合性单量体としては、スチレン、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が70°Cを超える重合体を形成する单量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することが好ましい。コア用重合性单量体により得られる重合体またはコア粒子の重合体成分のガラス転移温度が70°Cよりもはるかに低い場合には、シェル用重合性单量体は、ガラス転移温度が70°C以下の重合体を形成するものであってもよい。ただし、シェル用重合性单量体からなる重合体のガラス転移温度は、コア粒子の重合体成分のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。

【0054】シェル用重合性单量体により得られる重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存性を向上させるために、通常、50～120°C、好ましくは60～1

10°C、より好ましくは70°C～105°Cの範囲とする。シェル用重合性单量体からなる重合体のガラス転移温度が低すぎると、そのガラス転移温度がコア粒子の重合体成分のガラス転移温度より高いものであっても、重合トナーの保存性が低下することがある。コア粒子の重合体成分とシェル用重合性单量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常10°C以上、好ましくは20°C以上、より好ましくは30°C以上となるように調整することが望まし。

【0055】シェル用重合性单量体は、コア粒子の存在下に懸濁重合する際に、コア粒子の数平均粒子径よりも小さい液滴としてから懸濁重合することが好ましい。シェル用重合性单量体の液滴の粒径が大きくなると、保存性が低下する傾向を示す。シェル用重合性单量体を小さな液滴とするには、シェル用重合性单量体と水系分散媒体との混合物を、例えば、超音波乳化機などを用いて、微分散処理を行う。このようにして得られた水分散液を、コア粒子の存在する水系分散媒体中に添加することが好ましい。シェル用重合性单量体は、20°Cの水に対する溶解度により特に限定されないが、20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%以上のシェル用重合性单量体を用いると、水に対する溶解度の高い当該单量体がコア粒子表面に速やかに移行しやすくなるので、保存性のよい重合トナーを得やすい。

【0056】一方、20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用重合性单量体を用いると、コア粒子へ移行が遅くなるので、該单量体を微小な液滴にして反応系に添加して重合することが好ましい。20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用重合性单量体を用いる場合、20°Cの水に対する溶解度が5重量%以上の有機溶媒を反応系に加えると、シェル用重合性单量体がコア粒子にすばやく移行するようになり、保存性のよい重合トナーが得やすくなる。

【0057】20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用单量体としては、スチレン、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチレン、ブロビレンなどが挙げられる。20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%以上のシェル用单量体としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；4-ビニルビリジンなどの含窒素ビニル化合物；酢酸ビニル、アクリレンなどが挙げられる。

【0058】20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満のシェル用单量体を用いた場合に好適に使用される有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソブリルアルコール、*n*-ブロビルアルコール、ブチルアルコールなどの低級アルコール；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン

などの環状エーテル；ジメチルエーテル、ジエチルエーテルなどのエーテル；ジメチルホルムアルデヒドなどのアミドなどを挙げることができる。

【0059】有機溶媒は、分散媒体（水と有機溶媒との合計量）に対するシェル用重合性单量体の溶解度が0.1重量%以上となる量を添加する。有機溶媒の使用量は、有機溶媒の種類やシェル用重合性单量体の種類及び量により異なるが、水系分散媒体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは0.1～40重量部、より好ましくは0.1～30重量部である。有機溶媒とシェル用重合性单量体とを反応系に添加する順序は、特に限定されないが、コア粒子へのシェル用重合性单量体の移行を促進し、保存性のよい重合トナーを得やすくするために、反応系に、有機溶媒を先に添加し、その後、シェル用重合性单量体を添加するのが好ましい。

【0060】20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満の单量体と0.1重量%以上の单量体とを併用する場合には、先ず20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%以上の单量体を添加して重合し、次いで、有機溶媒を添加した後、20°Cの水に対する溶解度が0.1重量%未満の单量体を添加して重合することが好ましい。この添加方法によれば、重合トナーの定着温度を調整するために、コア粒子の存在下に重合するシェル用重合性单量体から得られる重合体のTgや、单量体の添加量を適宜制御することができる。

【0061】シェル用重合性单量体は、帯電制御剤を混合して使用することが好ましい。帯電制御剤は、重合トナーの帯電性を向上させるために使用される。帯電制御剤としては、各種の正帯電または負帯電の帯電制御剤を用いることができる。帯電制御剤の具体例としては、ニグロシンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンEX（オリエント化学社製）、スピロブラックTRH（保土ヶ谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ポンチロンS-34（オリエント化学社製）、ポンチロンE-84（オリエント化学社製）等を挙げることができる。帯電制御剤は、单量体組成物100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.03～5重量部の割合で用いられる。

【0062】シェル用重合性单量体をコア粒子の存在下に懸濁重合する具体的な方法としては、前記コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性单量体を添加して、継続的に重合する方法、あるいは別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性单量体を添加して、断続的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性单量体は、反応系中に、一括して添加するか、あるいはプランジャポンプなどのポンプを使用して、連続的もしくは断続的に添加することができる。

【0063】シェル用重合性单量体を添加する際に、水

溶性のラジカル開始剤を添加することが、コア・シェル型構造の重合トナーを得やすくするために好ましい。シェル用重合性单量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性单量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体層（シェル）を形成しやすくなると考えられる。水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；4,4-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2,2-アゾビス-2-メチル-N-1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミドなどのアゾ系開始剤；クメンペルオキシドなどの油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の使用量は、水系媒体基準で、通常0.001～1重量%である。

【0064】本発明の重合トナーにおいて、コア用重合性单量体とシェル用重合性单量体との重量比率は、通常、40/60～99.9/0.1、好ましくは60/40～99.7/0.3、より好ましくは90/10～99.5/0.5である。シェル用重合性单量体の割合が過小であると、保存性の改善効果が小さく、逆に、過大であると、定着温度の低減やOHP透過性の改善効果が小さくなる。本発明の重合トナーは、体積平均粒子径が、通常、0.5～20μm、好ましくは3～15μmで、かつ、粒径分布（体積平均粒子径/個数平均粒子径）が、通常、1.6以下、好ましくは1.5以下の粒径分布がシャープな球形の微粒子である。

【0065】本発明の重合トナーは、そのままで現像剤として使用することができるが、流動化剤などの各種添加剤（外添剤）を加えて現像剤としてもよい。添加剤は、通常、重合トナーの表面に付着している。添加剤としては、各種の無機粒子及び有機粒子を挙げることができる。これらの中でも、シリカ粒子及び酸化チタン粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。添加剤を重合トナー表面に付着させるには、通常、添加剤と重合トナーとを、ヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌混合する。これらの添加剤は、重合トナーの流動性を改善する役割を果たす。また、これらの添加剤は、重合トナーの研磨剤として作用し、感光体上でのトナーフィルミング現象の発生を防止する。

【0066】本発明の重合トナーを用いると、定着温度を60～180°C、好ましくは80～150°Cの低い温度に低減することができ、しかも保存中に凝集せず、保存性に優れている。本発明の重合トナーが適用される画像形成装置は、感光体、感光体の表面を帯電する手段、感光体の表面に静電潜像を形成する手段、トナー（現像剤）を収容する手段、トナーを供給して感光体表面の静電潜像を現像し、トナー像を形成する手段、及び該トナー像を感光体表面から転写材に転写する手段とを有する

ものである。図1に、このような画像形成装置の具体例を示す。

【0067】図1に示すように、画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は、導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、例えば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール2、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置3、現像手段としての現像ロール4、転写手段としての転写ロール10、及び必要に応じてクリーニング装置(図示せず)が配置されている。

【0068】帯電ロール2は、感光ドラム1の表面をプラスまたはマイナスに一様に帯電させるためのものである。帯電ロール2に電圧を印加し、かつ、帯電ロール2を感光ドラム1の表面に接触させることにより、感光ドラム1の表面を帯電させている。帯電ロール2は、コロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。レーザー光照射装置3は、画像信号に対応した光を感光ドラム1の表面に照射し、一様に帯電された感光ドラム1の表面に所定のパターンで光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する(反転現像の場合)か、あるいは光が照射されない部分に静電潜像を形成する(正規現像の場合)ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

【0069】現像ロール4は感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させるためのものであり、反転現像においては、光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ロール4と感光ドラム1との間にバイアス電圧が印加される。トナー7が収容されるケーシング9内には、現像ロール4と供給ロール6とが設けられている。現像ロール4は、感光ドラム1に一部接触するように近接して配置され、感光ドラム1と反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール6は、現像ロール4に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロール4の外周にトナーを供給するようになっている。ケーシング9内には、トナーを攪拌するための攪拌手段(攪拌翼)8が装着されている。

【0070】現像ロール4の周囲において、供給ロール6との接触点から感光ドラム1との接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード5が配置してある。このブレード5は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、 $|200V| \sim |600V|$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード5の電気抵抗率は、 10×6 乗Ω cm以下であることが好ましい。

【0071】画像形成装置のケーシング9には、本発明

の重合トナー7が収容されている。重合トナー7は、流動化剤などの添加剤を含有するものであってもよい。本発明の重合トナーは、コア・シェル型構造を有しており、表面層のシェルがガラス転移温度の比較的高い重合体で形成されているものであるから、表面の粘着性が低く、ケーシング9内に保存中に凝集することが抑制されている。また、本発明の重合トナーは、粒径分布が比較的シャープであるので、現像ロール4上にトナー層を形成したときに、層厚規制手段5によって実質的に単層にすることができ、それによって、画像の再現性が良好となる。

【0072】転写ロール10は、現像ロール4により形成された感光ドラム1表面のトナー像を転写材11上に転写するためのものである。転写材11としては、紙、OHPシートのような樹脂シートが挙げられる。転写手段としては、転写ロール10以外に、コロナ放電装置や転写ベルトなどを挙げることができる。転写材11上に転写されたトナー像は、定着手段によって、転写材上に固定される。定着手段は、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。より具体的に、定着手段は、通常、加熱ロール(定着ロール)12と加圧ロール13との組み合わせから構成されている。トナー像が転写された転写材11を加熱ロール12と加圧ロール13との間に通して、トナーを溶融させ、同時に転写材11上に圧着して固定する。

【0073】本発明の画像形成装置においては、トナーとして本発明の重合トナーを用いるので、加熱手段による加熱温度が低くても、トナーが容易に溶融し、圧着手段で軽く押し付けると、トナーが平滑な状態になって転写材表面に固定されるので、高速での印刷または複写が可能である。また、OHPシート上に定着されたトナー像は、OHP透過性に優れている。クリーニング装置は、感光ドラム1の表面に残留した転写残りトナーを清掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなどで構成される。なお、このクリーニング装置は、現像ロール4により、現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。本発明の画像形成方法においては、静電潜像が形成された感光体表面にトナーを付着させて可視像にし、次いで、該可視像を転写材に転写する工程を含む画像形成方法において、トナーとして本発明の重合トナーを使用する。

【0074】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

【0075】実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) 粒径

粒子の体積平均粒径 (d_v)、及び粒径分布、即ち体積平均粒径と個数平均粒径 (d_p)との比 (d_v/d_p)は、コールターカウンター(コールター社製)により測定した。コールターカウンターによる測定は、アバーチャー径: $100\text{ }\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度: 15%、測定粒子個数: 50000個の条件で行った。シェルの厚みは、コア粒子の体積平均粒径とシェル用重合性単量体の使用量とから算出した。

(2) トナーの体積固有抵抗

トナーの体積固有抵抗は、誘電体損測定器(商品名: TRS-10型、安藤電気社製)を用い、温度30°C、周波数1kHzの条件下で測定した。

【0076】(3) トナーの定着温度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンターを改造して、定着ロール部の温度を変化できるようにした。この改造プリンターで、トナーの画像評価を行った。定着率80%の温度を定着温度と評価した。定着試験は、プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度と定着率との関係を求ることにより行った。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙における黒ベタ領域に粘着テープを貼り、一定圧力で押圧して付着させた後、剥離し、粘着テープの剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。粘着テープ剥離前の画像濃度をID前、粘着テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、定着率は、次式から求められる。

$$\text{定着率} (\%) = (ID\text{後}/ID\text{前}) \times 100$$

ここで、黒ベタ領域とは、その領域内部のドットのすべてにトナーを付着せしめるように制御した領域のことである。粘着テープ剥離操作とは、試験紙用の測定部分に粘着テープ(住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18)を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。画像濃度は、MacBeth社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

【0077】(4) トナーの保存性

保存性の評価は、トナー試料を密閉した容器に入れて、密閉した後、50°Cに温度を制御した恒温水槽の中に沈め、一定時間経過した後に取り出して、凝集したトナーの重量を測定することによって行った。容器から取り出した試料を42メッシュの篩の上にできるだけ構造を破壊しないように移し、粉体測定機(細川ミクロン社製)のREOSTATで振動の強度を4.5に設定して、30秒間振動した後、篩上に残ったトナーの重量を測定し、凝集したトナーの重量とした。この凝集したトナーの重量と試料の重量とから、トナーの凝集率(重量%)を算出した。トナーの保存性は、以下の4段階で評価した。

◎: 凝集率が5重量%未満、

○: 凝集率が5重量%以上10重量%未満、

△: 凝集率が10重量%以上50重量%未満、

×: 凝集率が50重量%以上。

(5) OHP透過性

前述の改造したプリンターの定着ロールの温度を170°Cに設定し、市販のOHP(内田洋行社製トランスペアレンシー)シートを用いて、印字し、トナーのOHP透過性を評価した。印字がOHPシートを透過するか否かを目視にて観察し、透過または不透過を評価した。

【0078】[実施例1] スチレン70部及びn-ブチルアクリレート30部からなるコア用重合性単量体(得られる共重合体の計算Tg = 35°C)、カーボンブラック(デグサ社製、商品名プリンテックス150T)5部、帶電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名スピロンブラックTRH)1部、ジビニルベンゼン0.3部、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、AA6、Tg = 94°C)0.5部、及びt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート2部を、高剪断力で混合可能なホモミキサー(TK式、特殊機化工社製)により、6000rpmの回転数で攪拌、混合して、均一分散し、コア用混合液を得た。一方、メチルメタクリレート(得られる重合体の計算Tg = 105°C)5部と水100部と帶電制御剤(オリエント化学社製ボントロンE-84)0.01部とを超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D₅₀が1.6μmであった。

【0079】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムのコロイド(難水溶性金属水酸化物のコロイド)分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器(日機装社製)で測定したところ、粒径は、D₅₀(個数粒径分布の50%累積値)が0.38μmで、D₉₀(個数粒径分布の90%累積値)が0.82μmであった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ = 0.12~704μm、測定時間 = 30秒間、媒体 = イオン交換水の条件で行った。

【0080】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用重合性単量体を含む混合液を投入し、TK式ホモミキサーを用いて8000rpmの回転数で高剪断攪拌して、液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物を含む分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、65°Cで重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、前記で準備したシェル用重合性単量体の分散液と、1%過硫酸カリウム水溶液1部を添加し、5時間反応を継続した後、反応を停

止し、コア・シェル型構造の重合体粒子を含む水分散液を得た。シェル用重合性単量体を添加する直前に、コア粒子を取り出して測定したコア粒子の体積平均粒径 (d_v) は $5.70 \mu\text{m}$ であり、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) は 1.32 であった。また、得られた重合体粒子の r_1/r_s は 1.12 で、トルエン不溶解分は 3% であった。

【0081】上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系の pH を 4 以下にして酸洗浄 (25°C 、10 分間) を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返し行って、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて 50°C で一夜乾燥を行い、重合体粒子（重合トナー）を得た。上記により得られたコア・シェル型構造の重合トナー 100 部に、疎水化処理したコロイダルシリカ（商品名：R-972、日本エロジル社製）0.3 部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤（単に、現像剤またはトナーということがある）を調製した。このようにして得られた現像剤の体積固有抵抗を測定したところ、 $11.25 \log \Omega \cdot \text{cm}$ であった。上記により得られた現像剤を用いて定着温度を測定したところ、 130°C であった。また、この現像剤の保存性は、非常に良好であった（評価=◎）。結果を表1に示した。その他の画像評価では、画像濃度が*

* 高く、カブリやムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

【0082】【実施例2】実施例1において、マクロモノマーの量を3部にえた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。結果を表1に示した。画像評価では、画像濃度が高く、カブリやムラの無い、解像度の極めて良好な画像が得られた。

【0083】【実施例3】実施例1において、マクロモノマーをアクリレート系のマクロモノマー（AA2、東亜合成化学工業社製、 $T_g = \text{約} 90^\circ\text{C}$ ）にえた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表1に示した。

【0084】【実施例4】実施例1においてシェル用重合性単量体としてメチルメタクリレート5部をメチルメタクリレート1.8部及びブチルアクリレート0.2部にえた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表1に示した。

【0085】【実施例5】実施例1において、シェル用重合性単量体として用いたメチルメタクリレート5部の代わりにスチレン2部を用い、かつ、シェル用重合性単量体を添加する直前にメタノール20部を添加した他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表1に示した。

【0086】

【表1】

	実施例				
	1	2	3	4	5
コア粒子					
d_v [μm]	5.70	5.91	6.17	5.70	5.70
d_v/d_p	1.32	1.33	1.30	1.31	1.32
重合トナー					
シェル厚み [μm]	0.05	0.05	0.05	0.02	0.02
r_1/r_s	1.12	1.13	1.12	1.13	1.12
トルエン不溶解分 [%]	3	6	4	0	2
トナー評価					
体積固有抵抗 [$\log \Omega \cdot \text{cm}$]	11.25	11.28	11.21	11.42	11.27
定着温度 [°C]	130	140	120	125	130
保存性	◎	◎	◎	◎	◎

【0087】【実施例6】実施例1において、コア用混合液で使用した t -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートの代わりに 2,2-アゾビスイソブチロニトリルを使用し、かつ、反応温度を 90°C とした他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に示した。この現像剤を用いて定着を行うと、若干の臭気が発生した。

【0088】【実施例7】実施例1において、シェル用重合性単量体の添加の方法として、超音波乳化機処理を

行わないで添加を行った以外は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に示した。

【0089】【実施例8】実施例1において、コア用重合性単量体として用いたブチルアクリレートを 2-エチルヘキシルアクリレートにえた他は、実施例1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に示した。

【0090】【比較例1】実施例1において、マクロモ

ノマーの使用量を0部とし（使用しなかった）、かつ、
シェル用重合性单量体に用いたメチルメタクリレート5
部をメチルメタクリレート12部に変えた他は、実施例
1と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果
を表2に示した。

【0091】[比較例2] 実施例1において、シェル用
重合性单量体の添加を行わず、水酸化マグネシウムコロ*

* イド分散液の代わりにアエロジル200（日本アエロジ
ル社製）を用い、かつ、酸洗浄の代わりに苛性ソーダ水
溶液によるアルカリ洗浄を行った他は、実施例1と同様
にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表2に
示した。

【0092】

【表2】

	実施例			比較例	
	6	7	8	1	2
コア粒子					
d_r [μm]	5.83	5.70	4.97	6.87	7.57
d_r/d_p	1.38	1.34	1.31	1.33	1.63
重合トナー					
シェル厚み [μm]	0.05	0.05	0.05	0.12	—
r_1/r_s	1.13	1.13	1.12	1.13	1.11
トルエン不溶解分 [%]	3	2	0	5	2
トナー評価					
体積固有抵抗 [log Ω cm]	11.28	11.26	11.25	11.28	11.45
定着温度 [°C]	135	125	120	125	120
保存性	◎	◎	◎	△	×

【0093】[実施例9] 実施例1において、カーボン
ブラック5部の代わりに、フタロシアニンブルー（住友
化学社製、GNX）5部を用いた他は、実施例1と同様
にして重合トナー及び現像剤を得た。評価結果を表3に
示した。

【0094】[比較例3] 実施例9において、マクロモ
ノマーの使用量を0部とし（使用しなかった）、かつ、
シェル用重合性单量体として用いたメチルメタクリレー
ト5部をメチルメタクリレート12部に変えた他は、実
施例9と同様にして重合トナー及び現像剤を得た。評価
結果を表3に示した。

【0095】[比較例4] 実施例9において、マクロモ
ノマーの使用量を0部とし（使用しなかった）、コア用
重合性单量体として用いたスチレン70部及びn-ブチ
ルアクリレート30部をそれぞれ85部及び15部に変
更し、シェル用重合性单量体を添加せず、水酸化マグネ
シウムコロイド分散液の代わりにアエロジル100（日
本アエロジル社製）を用い、かつ、酸洗浄の代わりにアル
カリ洗浄を行った他は、実施例9と同様にして重合ト
ナー及び現像剤を得た。評価結果を表3に示した。

【0096】

【表3】

	実施例	比較例		
		9	3	4
コア粒子				
d_r [μm]	5.73	5.87	7.57	
d_r/d_s	1.32	1.33	1.66	
重合トナー				
シェル厚み [μm]	0.05	0.12	—	
r_l/r_s	1.13	1.13	1.18	
トルエン不溶解分 [%]	3	12	14	
トナー評価				
体積固有抵抗 [$\log \Omega \text{ cm}$]	11.25	11.56	11.77	
定着温度 [°C]	130	135	150	
保存性	◎	△	◎	
OHP 透過性	良透過	半透過	不透過	

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、低い定着温度と均一溶融性を有し、しかも保存性に優れた重合トナー及びその製造方法が提供される。本発明の重合トナーを使用すると、複写や印刷の高速化、フルカラー化、省エネルギー化が可能である。また、本発明の重合トナーは、OHPシート上に印字し、定着した場合に、優れた透過性を示す。本発明によれば、このように優れた諸特性を有する重合トナーを用いた画像形成方法、及び該重合トナーを収容した画像形成装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成装置の一態様を示す断面略図である。

【符号の説明】

* 1 : 感光ドラム

2 : 帯電ロール

20 3 : レーザー光照射装置

4 : 現像ロール

5 : ブレード

6 : 供給ロール

7 : 重合トナー

8 : 搅拌翼

9 : ケーシング

10 : 転写ロール

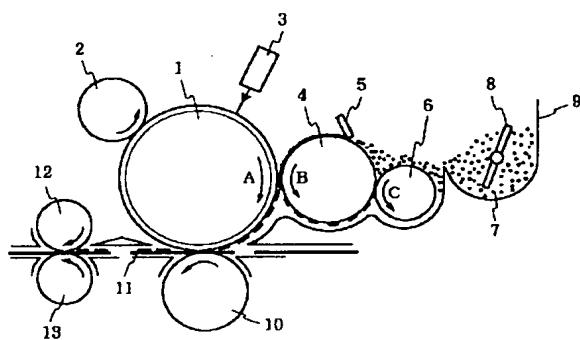
11 : 転写材

12 : 加熱ロール

30 13 : 加圧ロール

*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高崎 貴裕

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72)発明者 柳田 昇

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内